

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001090

International filing date: 03 February 2005 (03.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 005 997.7  
Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 19 April 2005 (19.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

21. 03. 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 005 997.7

**Anmeldetag:**

06. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:**hte Aktiengesellschaft the high throughput  
experimentation company, 69123 Heidelberg/DE**Bezeichnung:**Mit Eisenoxid stabilisierter Edelmetall-Katalysator zur  
Entfernung von Schadstoffen aus Abgasen von  
Mager-Motoren**IPC:**

F 01 N, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.****München, den 21. Februar 2005  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag**

Wehner



### Zusammenfassung

Katalysator zur Abgasreinigung in Mager-Motoren, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mindestens die folgenden Komponenten umfasst:

- 5 (i) Eisenoxid,
- (ii) als Aktiv-Metall Platin oder Rhodium oder ein Gemisch aus Platin und Rhodium,
- (iii) ein Trägeroxid,

wobei das Trägeroxid Zirkonoxid, Cer-/Zirkonmischoxid oder Mischungen dieser  
10 Verbindungen enthält, wenn als Aktiv-Metall Platin allein eingesetzt wird, oder  
Zirkonoxid, Cer-/Zirkonmischoxid, Aluminiumoxid, Alumosilikat, Siliziumoxid,  
Zeolith oder aus Mischungen dieser Verbindungen enthält, wenn als Aktiv-Metall  
Rhodium oder eine Mischung aus Platin und Rhodium eingesetzt wird.

15

20

25

hte Aktiengesellschaft the high  
throughput experimentation company

6. Februar 2004  
H100231 MR/sd

---

**Mit Eisenoxid stabilisierter Edelmetall-Katalysator zur Entfernung von  
Schadstoffen aus Abgasen von Mager-Motoren**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuartigen Katalysator zur Entfernung von Schadstoffen aus den Abgasen von Mager-Motoren, wobei der Katalysator durch Dotierung mit Eisenoxid eine erheblich höhere thermische Stabilität erhält als entsprechende Katalysatoren des Standes der Technik. Neben Eisenoxid enthält der Katalysator Aktiv-Metall in Form der Edelmetalle Platin oder Rhodium oder eine Mischung daraus. Eisenoxid und Aktiv-Metall befinden sich dabei auf einem Trägermaterial, das je nach bevorzugter Anwendung Zirkonoxid, Cer-/Zirkonmischoxid, Aluminiumoxid, Alumosilikat und Zeolith oder Mischungen daraus enthält. Als promotierende Komponenten können Seltenerd-Oxide und die Oxide des Galliums oder Indiums eingesetzt werden. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators sowie ein Verfahren zur Abgasreinigung von Mager-Motoren in Fett-Mager- und/oder Konstant-Mager-Betrieb unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators.

Die wesentlichen Schadstoffe aus dem Abgas von Mager-Motoren sind Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) - Paraffine, Olefine, Aldehyde, Aromaten sowie Stickoxide (NO<sub>x</sub>), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und bei Dieselmotoren zusätzlich Rußpartikel, die den Kohlenstoff sowohl als Feststoff als auch in Form der sog. „volatile organic fraction“ (VOF) enthalten. Die Sauerstoffkonzentration im Dieselabgas liegt je nach Betriebspunkt weitgehend zwischen 1,5 und 15 %.

Im Vergleich zu den Abgasen von Benzinmotoren weisen die Dieselabgase wesentlich geringere Abgastemperaturen auf. Für den Teillastbetrieb liegen die Abgastemperaturen vor dem Katalysator im Bereich zwischen 120 und 300 °C, die maximale Temperaturen im Vollastbetrieb erreichen oft mehr als 600 °C. Insbesondere für die Reinigung von Pkw-Dieselabgasen wird von den Oxidations- und DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren eine hohe Niedrigtemperaturaktivität gefordert; andererseits müssen sie eine hohe thermische Stabilität aufweisen, um einen Aktivitätsverlust bei hohen Temperaturen, wie sie z.B. beim Vollastbetrieb auftreten, zu vermeiden.

10

Derzeit werden Diesel-Pkw und -Lkw, letztere jedoch nur in geringem Umfang, mit Edelmetall-haltigen Oxidationskatalysatoren ausgerüstet, die in der Lage sind, CO und HC sowie in sehr geringem Maße auch Ruß zu CO<sub>2</sub> und Wasser umzusetzen. Die NO<sub>x</sub>-Emissionen werden aufgrund des hohen Sauerstoffüberschusses im Abgas praktisch nicht verringert.

15

Eine Beschreibung der Katalysatortechnologie für die katalytische Umsetzung von CO und HC für Dieselmotoren (Dieseloxidations-Katalyse) findet sich in der DE 102 09 529.9.

20

In der EP 1 129 764 A1 wird ein Dieseloxidationskatalysator bestehend aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, Zeolith und Platin beschrieben, der nach thermischer Alterung eine Anspringtemperatur (T<sub>50</sub>) für CO bei 183 °C und für HC bei 197 °C aufweist. Die NO<sub>x</sub>-Aktivität dieses Katalysators ist sehr gering.

25

In der US 6,274,107 wird ein Katalysator beschrieben, der aus einer Mischung aus Ceroxid, eisengetauschtem Beta-Zeolithen und Platin bzw. Palladium besteht, und der zur Oxidation von CO und HC in Diesel-motorischen Abgasen eingesetzt

wird. Der Zeolith dient dabei der Adsorption von im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffen.

5 Pt/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren wurden von Y. Sakamoto (Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 159-167) für stöchiometrische und magere Motoranwendungen untersucht. Die gemessenen Anspringtemperaturen für HC (T<sub>50(HC)</sub>) lagen jedoch sehr hoch, bei etwa 290 °C, so dass eine Anwendung dieser Katalysatoren im Diesel-Pkw praktisch nicht in Frage kommt.

10 Für eine Übersicht über die NO<sub>x</sub>-Katalyse ganz allgemein mit Referenzen zu den gebräuchlichsten Abgas-Katalysatoren und dem einschlägigen Stand der Technik zu NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren wird auf die DE 102 09 529.9 der Anmelderin und den darin zitierten Stand der Technik Bezug genommen. Dort wird auch eingehend auf die Probleme derartiger Abgaskatalysatoren eingegangen.

15

Die Patentschrift US 6,265,342 beansprucht einen Katalysator zur Nachbehandlung von Dieselabgasen, der sich aus einer katalytischen Doppelschicht zusammensetzt. Die erste Schicht besteht aus einem Eisen-dotierten Zirkonoxid, wahlweise auch in Verbindung mit Palladium, während sich die zweite Schicht aus  
20 einem Kupfer-dotierten, Platin und Zinn enthaltenden, Zirkonoxid zusammensetzt. Die Anspringtemperaturen für die CO<sub>2</sub>-Bildung aus CO und HC sowie für die Umsetzung von NO<sub>x</sub> liegen bei über 200 °C. Dabei werden maximale NO<sub>x</sub> Umsetzungen von etwa 25 % erreicht.

25 Die DE 198 36 249 betrifft ein Verfahren zum Stickoxid-Abbau im Abgas einer Verbrennungseinrichtung, bei dem die Verbrennungseinrichtung abwechselnd in Mager- und Fett-Betriebsphasen betrieben wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Stickoxide in den Mager-Betriebsphasen mittels einer direkten katalytischen Spaltungsreaktion abgebaut werden, die von einem Spaltkatalysator materi-



alkatalysiert wird, das in den Fett-Betriebsphasen regeneriert wird. Bezüglich der Zusammensetzung des innerhalb eines derartigen Verfahrens gut verwendbaren Katalysator wird lediglich angegeben, dass das dort verwendete Spaltkatalysator-material Wismut enthält.

5

Die EP 0 722 763 betrifft ein Adsorptionsmittel für  $\text{NO}_x$ , bei dem die als adsorbierende Komponenten verwendeten Oxide des Ru und/oder Ce auf einem Titanoxid-Trägermaterial aufgebracht sind. Das Titanoxid-Trägermaterial wird durch Zugabe einer Mangan-Verbindung zu amorphem Titandioxid und anschließendem Erhitzen desselben erhalten.

10

In der DE 100 36 886 wird ein Alkalimetall- und Seltenerdmetall-freier  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysator beschrieben, der Rhodium bzw. eine Mischung aus Platin und Rhodium als Aktivkomponente(n) aufweist, und der eine sehr gute Tieftemperaturaktivität im Frischzustand aufweist. Zur Dauerhaltbarkeit des Katalysators werden keine Aussagen gemacht.

15

In der EP 1 036 591 wird ein  $\text{NO}_x$ -Speicher-katalysator beschrieben, der wenigstens ein Element aus der Gruppe der Erdalkali-, Alkali- oder Seltenerd-Elemente und mindestens ein Edelmetall, Pt, auf einem ersten Trägermaterial, enthält. Rh ist auf Zirkonoxid als zweites Trägermaterial abgeschieden. Es wird dargelegt, dass das Rh/ $\text{ZrO}_2$  eine hohe Aktivität für die Wasser-Dampf-Reformierung aufweist und den Katalysator vor einer Vergiftung durch  $\text{SO}_x$  schützt.

20

Die EP 1 010 454 beschreibt einen Speicher-katalysator, der aus einem Zirkonoxid/Alkalioxid-Komposit sowie mindestens einem Edelmetall ausgewählt aus den Metallen Pt, Pd, Rh besteht.

25

In der WO 02/22255 werden  $\text{NO}_x$ -Katalysatoren vorgestellt, die mindestens ein Edelmetall ausgewählt aus Rhodium und Palladium bzw. deren Mischungen, Zirkonoxid und entweder Ceroxid, Praseodymoxid, Neodymoxid oder Mischungen daraus enthalten. Die Katalysatoren können Schichtstrukturen aufweisen, wobei  
5 sich die obere Schicht weitgehend aus den zuvor genannten Elementen zusammensetzt und die untere Schicht ein Trägeroxid bestehend aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Silizium-Aluminiumoxid, Zeolith oder Mischungen daraus sowie Platin, Palladium, Rhodium oder Mischungen daraus enthält.

- 10 Trotz der großen Zahl an bereits bestehenden Lösungsansätzen zur Optimierung von Katalysatoren, die zur Entfernung von Schadstoffen aus Verbrennungsmotoren geeignet sind, verbleiben dennoch viele Probleme, die für das Fachgebiet von besonderer Bedeutung sind. Insbesondere müssen Alterungsbeständigkeit von Katalysatoren und deren Resistenz gegen Deaktivierung durch Schwefel-  
15 Verbindungen verbessert werden. Dies gilt insbesondere für Katalysatoren, die zur Abgas-Reinigung in Kraftstoff-Motoren im nicht-stöchiometrischen Bereich eingesetzt werden. Eine solche Betriebsweise liegt beispielsweise Motoren zugrunde, die vorzugsweise im Mager-Betrieb, d.h. bei Sauerstoff-Überschuss gefahren werden, und die als ein besonders zukunftsreicher Motoren-Typ angesehen werden.  
20

Eine erfindungsgemäße Aufgabe bestand im Lichte des Standes der Technik darin, eine neue Klasse von Katalysatoren für den Einsatz bezüglich interner Verbrennungsmotoren bereitzustellen, insbesondere zur Entfernung von Schadstoffen  
25 aus Abgasen von Mager-Motoren, die entweder unter kontinuierlich magerer Betriebsweise CO und HC zu  $\text{CO}_2$  und Wasser oxidieren (Dieseloxidationskatalysator) oder zusätzlich zur Oxidation von CO und HC auch  $\text{NO}_x$  (Dreiwegkatalysator) zu unschädlichem Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) reduzieren können. Unter diesen Bedingungen benötigt die  $\text{NO}_x$ -Reduktion die Betriebsweise unter Fett-Mager-



Bedingungen und bedient sich dabei chemischer Abläufe, die mit den Begriffen „NO<sub>x</sub>-Speicherung und Reduktion“ oder „NO<sub>x</sub>-Zersetzung“ umschrieben werden können. Dabei sollte sichergestellt werden, dass insbesondere die sowohl bei den Dieseloxydationskatalysatoren als auch bei den NO<sub>x</sub>-Speicher- und Zersetzungs-  
5 katalysatoren des Standes der Technik im Zuge der thermischen Alterung auftretende Minderung der Aktivität als Dieseloxydationskatalysator bzw. DreiWege-Katalysator minimiert wird. Gleichzeitig sollte die Effizienz im Vergleich zu den im Stand der Technik beschriebenen Katalysatoren weiter erhöht werden.

10 Diese erfindungsgemäße Aufgabe konnte gelöst werden durch das Bereitstellen einer neuen Katalysatorgeneration zur Abgasreinigung in Mager-Motoren, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mindestens die folgenden Komponenten (i), (ii) und (iii) umfasst:

- 15 (i) Eisenoxid,  
(ii) als Aktiv-Metall Platin oder Rhodium oder ein Gemisch aus Platin und Rhodium,  
(iii) ein Trägeroxid,

20 wobei das Trägeroxid Zirkonoxid, Cer-/Zirkonmischoxid oder Mischungen dieser Verbindungen enthält, wenn als Aktiv-Metall Platin allein eingesetzt wird, oder Zirkonoxid, Cer-/Zirkonmischoxid, Aluminiumoxid, Alumosilikat, Siliziumoxid, Zeolith oder Mischungen dieser Verbindungen enthält, wenn als Aktiv-Metall Rhodium oder eine Mischung aus Platin und Rhodium eingesetzt wird.

25 Der Katalysator ist thermisch sehr stabil. Auch nach thermischer Alterung bei 700 °C in Luft bleibt seine Aktivität erhalten bzw. geht nur geringfügig zurück. Er weist somit eine hohe Aktivität bei gleichzeitiger hoher thermischer Stabilität auf.

Dies ist für den Einsatz des Katalysators in Verfahren zur Entfernung von Schadstoffen aus Mager-Motoren außerordentlich vorteilhaft.

Je nach spezifischer Formulierung ist der erfindungsgemäße Katalysator

5

- (a) als Dieseloxidationskatalysator für die Entfernung von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (HC),
- (b) für die Entfernung von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) im zyklischen Fett-Mager-Betrieb sowie
- 10 (c) sowohl für die Entfernung von CO und HC als auch für die Entfernung von  $\text{NO}_x$  im zyklischen Fett-Mager-Betrieb geeignet.

15

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators, seine Verwendung zur Entfernung von Schadstoffen aus Abgasen von Mager-Motoren sowie ein Verfahren zur Abgasreinigung von Mager-Motoren im Fett-Mager-Betrieb und Konstant-Mager-Betrieb unter Verwendung des Katalysators.

20

Im Folgenden sollen wesentliche Begriffe, die für das Verständnis und die Interpretation der vorliegenden Erfindung von Bedeutung sind, definiert werden.

25

Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen ganz allgemein die generischen Begriffe "Eisenoxid", "Seltenerd-Oxide" nicht nur die stöchiometrischen Oxide, sondern auch die entsprechenden Nitrate, Sulfate, Carbonate, Hydroxide, Suboxide, Mischoxide, ionische Spezies sowie beliebige Mischungen von mindestens zwei der vorgenannten Substanzen. Ferner gilt, dass alle als Element genannten Metalle auch die entsprechenden Oxide und Suboxide von Eisen-, Seltenerd- und deren Mischoxiden/Oxidmischungen und Mischoxiden/Oxidmischungen mit anderen Elementen mit einschließen.

„Edelmetalle“ im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen die Platinmetalle Rhodium und Platin und werden im Rahmen der vorliegenden Patentschrift auch als Aktiv-Metalle bezeichnet.

- 5    Verbrennungsmotoren sind thermische Energiewandler, die chemische Energie, gespeichert in Kraftstoffen, durch Verbrennung in Wärme und schlussendlich in mechanische Energie umwandeln.

- 10    Für Motoren mit interner Verbrennung ist die in einem gasdichten und veränderlichen Arbeitsraum (z. B. einem Kolben) eingeschlossene Luft das im Sinne einer Wärmekraftmaschine definierte Arbeitsmedium und zugleich Träger des zur Verbrennung notwendigen Sauerstoffes. Die Verbrennung erfolgt zyklisch, wobei sowohl der Kraftstoff als auch der (Luft)Sauerstoff vor jedem Zyklus neu beladen wird. Je nach Führung des Zyklus', z. B. beschrieben durch ein Carnotsches pV-
- 15    Arbeitsdiagramm, kann thermodynamisch exakt zwischen Otto-Motor und Diesel-Motor unterschieden werden. Eine praktische Arbeitsdefinition dieser Motor-Typen wird unten gegeben.

- 20    Als ein wesentliches Kriterium zur Klassifizierung sowohl von Motor-Typen als auch von Katalysatoren dient das Verhältnis von Benzin zu Luft, ausgedrückt durch die "Luftzahl"  $\lambda$ . Dabei entspricht ein Wert von  $\lambda = 1,0$  genau dem stöchiometrischen Verhältnis von Benzin zu trockener Luft, d.h. es befindet sich gerade genug Luft im Verbrennungsraum, so dass alles Benzin stöchiometrisch zu Kohlendioxid und Wasser verbrennen kann. In der technischen Fachliteratur werden Gemische mit  $\lambda > 1$  als "mager" bezeichnet (Sauerstoff-Überschuss) und solche mit  $\lambda < 1$  als "fett" (Sauerstoff-Unterschuss). Im Sinne der vorliegenden Er-
- 25    findung sollen Gemische mit  $\lambda > 1,2$  als "mager" bezeichnet und solche mit  $\lambda < 1,0$  als "fett" bezeichnet werden, um eine klare Abgrenzung vom stöchiometrischen Bereich zu erhalten. Entsprechend werden die so definierten fetten und/oder

mageren Gemische auch als nicht-stöchiometrische Gemische im Sinne der Erfindung bezeichnet.

Konventionelle Otto-Motoren sind durch die Bildung eines homogenen Benzin-Luft- Gemisches außerhalb des Arbeitsraumes, d.h. des Kolbenraumes, in welchem die Verbrennung stattfindet, sowie durch gesteuerte Fremdzündung gekennzeichnet. Otto-Motoren benötigen leicht siedende und zündunwillige Kraftstoffe (die Zündgrenzen eines Otto-Motors liegen typischerweise zwischen  $\lambda = 0,6$  und  $\lambda = 1,4$ ). Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist es bezüglich der Abgas-Katalyse von besonderer Bedeutung, dass konventionelle Otto-Motoren, die über einen per  $\lambda$ -Sonde geregelten Drei-Wege-Katalysator verfügen, überwiegend bei einem  $\lambda$ -Wert von ungefähr Eins betrieben werden (=stöchiometrischer Betrieb).

Unter "Mager-Motoren" werden solche Otto-Motoren verstanden, die überwiegend unter Sauerstoff-Überschuss betrieben werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden Mager-Motoren ganz konkret über ihren  $\lambda$ -Wert definiert, d.h. Mager-Motoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Motoren, die auch außerhalb von Schub-Abschaltungen, zumindest teilweise im Mager-Zustand, d.h. bei einem  $\lambda$ -Wert von 1,2 oder größer betrieben werden. Daneben können bei Mager-Motoren natürlich auch Fett-Betriebs-Zustände auftreten: Ein kurzzeitiges Anfetten des Motors und damit auch der Abgase kann mit Hilfe moderner Einspritz-Systeme durch die Motor-Elektronik initiiert werden oder auch im natürlichen Fahrbetrieb auftreten (z. B. bei Last-Erhöhungen, bei voller Last oder beim Start). Eine alternierende Betriebsweise von Fett- und Mager-Zyklen wird als "Fett-Mager-Betrieb" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet.

Insbesondere werden unter Mager-Motoren im Sinne der Erfindung ganz allgemein die folgenden Ausführungsformen verstanden:

- alle Otto-Motoren mit Direkteinspritzung (BDE-Motoren) und mit Betriebszuständen von  $\lambda > 1$ , sowie alle Otto-Motoren mit externer Gemisch-Aufbereitung. In diese Klasse fallen unter anderem Schichtlade-Motoren, d.h. Motoren, die in der Nähe der Zündkerze ein zündwilliges Gemisch, ansonsten aber ein insgesamt mageres Gemisch aufweisen sowie Otto-Motoren mit höherer Verdichtung in Verbindung mit direkter Einspritzung. Hierunter fallen beispielsweise Motoren nach dem Mitsubishi-Verfahren (GDI = gasoline direct injection; common rail Einspritzung), der von VW entwickelte FSI (= fuel stratified injection)-Motor oder der von Renault konzipierte IDE (= injection directe essence)-Motor;
- alle Diesel-Motoren (siehe unten);
- Vielstoff-Motoren, d.h. Motoren, die zündwillige und/oder zündunwillige Kraftstoffe, Kraftstoff-Gemische wie Alkohole, Bio-Alkohole, Pflanzenöle, Kerosin, Benzin sowie beliebige Mischungen aus zwei oder mehr der vorstehende genannten Substanzen verbrennen.

Diesel-Motoren sind durch innere Gemisch-Bildung, ein heterogenes Kraftstoff-Luft-Gemisch sowie durch Selbstzündung gekennzeichnet. Entsprechend verlangen Diesel-Motoren zündwillige Kraftstoffe. Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist von besonderer Bedeutung, dass Dieselabgase ähnliche Charakteristika aufweisen wie die Abgase von Mager-Motoren, d.h. kontinuierlich mager, also sauerstoffreich sind. Folglich sind an die Katalysatoren zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion in Verbindung mit Diesel-Motoren hinsichtlich der Stickoxid-Beseitigung ähnliche Ansprüche zu stellen wie an Katalysatoren, die für Otto-Motoren im Mager-Betrieb eingesetzt werden. Ein wesentlicher Unterschied von Diesel-PKW-Motoren im Vergleich Otto-PKW-Motoren liegt allerdings in den generell niedrigeren Abgas-Temperaturen von Diesel-PKW-Motoren (100 °C bis 350 °C) im

Vergleich zu Otto-PKW-Motoren (250 °C bis 650 °C), die im Rahmen der gesetzlich vorgeschriebenen Fahrzyklen auftreten. Eine niedrigere Abgas-Temperatur macht den Einsatz von nicht oder nur wenig mit Sulfaten verunreinigten Katalysatoren besonders attraktiv, da die Desulfatisierung, wie oben erwähnt, erst bei Abgas-Temperaturen oberhalb von etwa 600 °C effektiv möglich ist. Alles in der vorliegenden Erfindung bezüglich Katalysatoren für Mager-Motoren Gesagte gilt also entsprechend auch für Katalysatoren, die für Dieselmotoren eingesetzt werden.

- 10 In Abhängigkeit von der Gemischbildung und dem Kennfeld Last-Drehzahlen ergibt sich, dass für unterschiedliche Motoren spezifisch angepasste Katalysatoren zur Abgasbehandlung notwendig werden. So benötigt z. B. ein Katalysator für einen konventionellen Otto-Motor, dessen Benzin-Luft-Gemisch mit Hilfe von Einspritzung und Drosselklappe kontinuierlich auf  $\lambda \approx 1$  eingestellt und dessen
- 15 Luftzahl optional mit Hilfe einer  $\lambda$ -Sonde kontrolliert wird, ganz andere Funktionalitäten zur Reduktion von  $\text{NO}_x$ , als beispielsweise ein Katalysator für einen Mager-Motor, welcher bei  $\lambda > 1,2$  betrieben wird, d.h. im normalen Fahrbetrieb einen Sauerstoff-Überschuss aufweist. Es ist offensichtlich, dass bei Sauerstoff-Überschuss eine katalytische Reduktion von  $\text{NO}_x$  an einem Aktivmetall erschwert
- 20 ist.

Der Begriff "Dieseloxydationskatalysator", wie er im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezieht sich ganz allgemein auf Katalysatoren, die im Abgas von Verbrennungsmotoren zwei wesentliche Schadstoffe entfernen, nämlich Kohlenmonoxid durch Oxidation zu Kohlendioxid sowie Kohlenwasserstoffe durch Oxidation zu, im Idealfall, Wasser und Kohlendioxid. Beim Einsatz eines Katalysators in Dieselmotoren kann zu den zwei genannten Aufgaben noch eine dritte treten, nämlich das Entfernen von Ruß durch Oxidation.

- Der Begriff "Drei-Wege-Katalysator", wie er im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezieht sich ganz allgemein auf Katalysatoren, die im Abgas von Verbrennungsmotoren drei wesentliche Schadstoffe entfernen, namentlich Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) durch Reduktion zu Stickstoff, Kohlenmonoxid durch Oxidation zu Kohlendioxid sowie Kohlenwasserstoffe durch Oxidation zu, im Idealfall, Wasser und Kohlendioxid. Beim Einsatz eines Katalysators in Dieselmotoren kann zu den drei genannten Aufgaben noch eine vierte treten, nämlich das Entfernen von Ruß durch Oxidation.
- 10 Konventionelle Drei-Wege-Katalysatoren für Otto-Motoren nach dem Stand der Technik werden im stöchiometrischen Betrieb eingesetzt, d.h. bei  $\lambda$ -Werten, die sich in einem engen Bereich um 1,0 bewegen. Der  $\lambda$ -Wert wird dabei durch Regelung des Benzin-Luft-Gemisches im Verbrennungsraum mit Hilfe von Einspritzer und Drosselklappe eingestellt. Im nicht-stöchiometrischen Betrieb, also im
- 15 nicht-konventionellen Betrieb, sind  $\lambda$ -Werte möglich, die deutlich von 1,0 abweichen, beispielsweise  $\lambda > 1,2$  oder  $\lambda > 2,0$  aber auch  $\lambda < 0,9$ . Der diskontinuierliche Betrieb eines Motors, d.h. der Wechselbetrieb zwischen magerer und fetter Betriebsweise des Motors wird als Fett-Mager-Betrieb bezeichnet.
- 20 Eine besondere Ausführungsform eines Drei-Wege-Katalysators, der auch im nicht-stöchiometrischen Betrieb, und dabei insbesondere beim Auftreten magerer Betriebszustände, gefahren werden kann, ist der  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist unter einem  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator ein Drei-Wege-Katalysator zu verstehen, der im Fett-Mager-Betrieb arbeiten kann
- 25 und dessen stoffliche Zusammensetzung bedingt, dass die Stickoxide  $\text{NO}_x$  im Mager-Betrieb in einem Speichermedium, typischerweise einem basischen Alkalimetall- oder Erdalkalimetalloxid, gespeichert werden und die eigentliche Zersetzung der eingespeicherten Stickoxide in Stickstoff und Sauerstoff erst in einer Anfettungsphase unter reduzierenden Abgasbedingungen erfolgt.

Konventionelle Dieseloxydationskatalysatoren werden weitestgehend bei Luftsauerstoffüberschuß, d.h.  $\lambda$ -Werten  $> 1$  betrieben. Die Regelung des Luft-Kraftstoffverhältnisses erfolgt, je nach angeforderter Motorleistung, quantitativ.

- 5 Die dem Stand der Technik entsprechende Ausführungsform eines Dieseloxydationskatalysators beruht auf der Verwendung eines feuerfesten Oxids, auf dem Platin abgeschieden ist. Um HC-Durchbrüche, insbesondere in der Kaltstartphase zu vermindern, wird häufig ein temperaturbeständiger Zeolith beigegeben.
- 10 Der in der vorliegenden Erfindung offenbarte Katalysator sowie seine Verwendung in Verfahren zur Entfernung von Schadstoffen aus Abgasen von Mager-Motoren sind für den praxisgerechten Langzeit-Einsatz zur Abgas-Aufbereitung in Kraftfahrzeugen konzipiert. Entsprechend werden im Sinne der vorliegenden Erfindung unter einem "normalen Fahrbetrieb" alle Abgas-Zusammensetzungen
- 15 und Temperaturen verstanden, die für die Betriebspunkte eines Motors während des NEDC (new European driving cycle) typisch sind. Insbesondere sind der Start des Motors, das Warmlaufen sowie der Betrieb unter extremen Lasten nicht als normaler Fahrbetrieb anzusehen.
- 20 Der erfindungsgemäße Katalysator wird nach einem Verfahren hergestellt, das das Inkontaktbringen des Eisenoxids (i) oder einer Eisenverbindung, aus der durch Temperaturbehandlung besagtes Eisenoxid entsteht, mit dem Aktiv-Metall (ii) und dem Trägeroxid (iii) umfasst.
- 25 Das Aufbringen des Eisenoxids auf das Trägeroxid erfolgt dabei vorzugsweise durch Kontaktieren des Trägeroxids mit einem vorzugsweise in einer Flüssigkeit gelösten Salz des Eisens wie z.B. Eisenacetat oder Eisennitrat. In einem nachge-



schalteten Schritt wird das Eisensalz durch Temperaturbehandlung unter Temperaturerhöhung zersetzt und damit in Eisenoxid überführt.

Wahlweise können auch andere Verfahren zur Aufbringung des Eisenoxides verwendet werden. Als Beispiele seien hier die Ausfällung von Eisenverbindungen  
5 oder Eisen- oder Eisenoxid-Nanopartikeln durch Fällmittel aus wässriger oder organischer Lösung oder die Abscheidung von Eisenprekursoren wie Eisencarbonylen aus der Gasphase genannt.

10 Als Eisenverbindungen, die zur Aufbringung des Eisenoxides verwendet werden können kommen beispielsweise salzartige Verbindungen, Nanopartikel oder metallorganische Verbindungen in Frage.

Die Edelmetall-Komponente kann grundsätzlich vor der Beladung mit der Eisen-  
15 verbindung, zusammen mit der Eisenverbindung oder nach Beladung mit der Eisenverbindung auf das Trägeroxid aufgebracht werden.

Für den erfindungsgemäßen Katalysator ist von entscheidender Bedeutung, dass das mit dem Edelmetall zusammen auf dem Trägeroxid vorliegende Eisenoxid  
20 vorzugsweise amorph ist bzw. die Eisenoxidpartikel so klein sind, dass mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Röntgendiffraktometrie keinerlei Reflexe ausfindig gemacht werden, die dem Eisenoxid zugeordnet werden können. Es kann, wie in den Beispieldiffraktogrammen ersichtlich eine Erhöhung des Untergrundes von  $20^{\circ}2\Theta$  bis  $40^{\circ}2\Theta$  detektiert werden.

25

Als mögliche Verfahren zur Aufbringung der Edelmetallkomponente seien hier die Imprägnierung, Auffällung oder Beladung über die Gasphase beispielhaft genannt. Mögliche Edelmetallverbindungen, die zum Einsatz kommen können, kön-

nen beispielsweise salzartig, Komplexverbindungen oder organometallischer Natur sein.

Die Beladung eines Zeolithen mit Eisenoxid und Aktiv-Metall kann zu einem Ionenaustausch im Zeolithen führen. Der Ionenaustausch ist dem Fachmann vertraut und kann beispielsweise in wäßrigem Medium oder mittels Festkörperreaktionen realisiert werden. In beiden Fällen werden die ursprünglich im Zeolith vorliegenden Kationen durch das Aktiv-Metall, beispielsweise Rhodium, ganz oder teilweise verdrängt. Bei einem Imprägnierverfahren wird ein in einem meist wäßrigen Medium gelöster Aktiv-Metall-Prekursor, beispielsweise ein Rhodium-Prekursor auf den Zeolith aufgebracht.

Es sei angemerkt, dass in der Katalysatorherstellung für Abgaskatalysatoren gängige Technologien wie beispielsweise die Mischung oder das Verblenden von pulverförmigen oder als Slurry vorliegenden geträgerten unterschiedlichen Aktivmetallen, den schichtweisen Aufbau von katalytisch aktiven Substanzen innerhalb eines Washcoats oder die Kombination unterschiedlicher Katalysatorzonen innerhalb eines monolithischen Katalysatorbettes im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingeschlossen sind.

Es ist anzumerken, dass bestimmte Anwendungen des erfindungsgemäßen Katalysators, z.B. für die Entfernung von im Abgas aus Dieselmotoren vorhandenen Rußpartikeln, die Beimengung weiterer Eisenkomponenten in Form von sogenanntem „Bulk-Eisenoxid“, bei dem Eisenoxid in größeren röntgenographisch kristallinen Partikeln vorliegt, erforderlich machen. Ein solch zusätzlich vorliegendes Eisenoxid ist aber ausdrücklich von der zuvor gemachten Aussage, nämlich der Notwendigkeit der röntgenographischen Amorphologie des im zuvor beschriebenen Edelmetall/Trägeroxid/Eisenoxid-Komposits vorhandenen Eisenoxyds, ausgenommen.

Das Edelmetall (Aktiv-Metall) ist entweder Platin oder Rhodium oder eine Mischung daraus.

Die erfindungsgemäße Kombination Platin/Eisenoxid zeigt in Verbindung mit  
5 Zirkonoxid oder Cer-Zirkon-Mischoxid oder Mischungen dieser Oxide als Trägeroxid gute Ergebnisse in der Abgaskatalyse. Die erfindungsgemäßen Kombinationen Rhodium/Eisenoxid bzw. Platin/Rhodium/Eisenoxid zeigen auch in Verbindung mit Zirkonoxid, Cer-Zirkon-Mischoxid, Alumosilikat, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zeolith oder Mischungen dieser Verbindungen als Trägeroxid gute  
10 Ergebnisse in der Abgaskatalyse.

Es ist überraschend, dass bezüglich der Entfernung von Schadstoffen aus Abgasen von Mager-Motoren das im Katalysator vorliegende Eisenoxid vorzugsweise  
15 röntgenographisch amorph ist, also charakteristische Reflexe von Eisenoxiden oder anderen eisenhaltigen Verbindungen fehlen, und der Katalysator nur dann seine optimale Wirkung entfaltet, wenn die verwendeten Aktiv-Metalle auf die einzusetzenden Trägeroxide bzw. deren Mischungen in der offenbarten Weise abgestimmt sind.

20 Bezüglich des auf metallische Elemente bezogenen Massen-Verhältnisses von Eisenoxid zur Summe der Edelmetalle gilt im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass ein Eisen-Edelmetall-Verhältnis in einem Bereich zwischen 0,5 : 1 und 15 : 1 bevorzugt ist. Ein Bereich zwischen 1 : 1 und 10 : 1 ist stärker bevorzugt und ein Bereich zwischen 1,5 : 1 und 8 : 1 ist besonders bevorzugt.

25

Bezüglich des Gewichts-Verhältnisses von Edelmetall, d.h. Summe von Platin bzw. Rhodium bzw. Platin und Rhodium zum Trägermaterial gilt, dass ein Anteil von 0,01 Gew.-% bis 6 Gew.-% an Edelmetall bezogen auf das Gesamtgewicht

Edelmetall und Trägermaterial bevorzugt ist, wobei ein Gewichtsanteil von 0,1 Gew.-% bis 4 Gew.-% besonders bevorzugt ist.

5 Ferner kann der erfindungsgemäße Katalysator mindestens ein weiteres Metalloxid in Form von Seltenerdoxiden, Galliumoxid oder Indiumoxid enthalten, wobei zumindest ein Teil dieser Metalloxide in dem zuvor beschriebenen Edelmetall/Eisenoxid/Trägeroxid-Komposit vorliegt.

10 Im Rahmen der vorliegenden Schrift gilt, dass die Begriffe „Seltenerdoxid“, „Galliumoxid“ und „Indiumoxid“ auch die entsprechenden Suboxide, Mischoxide und ionische Spezies einschließen. Die Seltenerdoxide umfassen die Oxide des La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu und Mischungen daraus.

15 Im Rahmen der vorliegenden Schrift werden Seltenerdoxid, Galliumoxid und Indiumoxid auch unter dem Begriff „Promotoren“ zusammengefaßt.

20 Das Mol-Verhältnis der Summe vom im Edelmetall/Eisenoxid/Trägeroxid-Komposit vorliegenden Promotoren bzw. deren Mischungen zum Edelmetall auf Basis der metallischen Elemente liegt vorzugsweise in einem Bereich zwischen 1 : 1 und 30 : 1; weiter bevorzugt ist ein Bereich von 2 : 1 und 15 : 1.

25 Neben den oben beschriebenen, notwendigen Komponenten des erfindungsgemäßen Katalysators können bei der Katalysator-Herstellung oder zu deren Nachbearbeitung alle denkbaren Hilfs- und/oder Zusatzstoffe eingesetzt werden, so z. B. Oxide und Mischoxide als Additive zum Träger-Material, Bindemittel, Füllstoffe, Kohlenwasserstoff-Adsorber oder andere adsorbierende Materialien, Dotierungen zum Erhöhen der Temperaturbeständigkeit sowie Mischungen aus mindestens zwei der vorstehend genannten Substanzen.

Die Wirksamkeit des Katalysators hängt insbesondere auch von der makroskopischen Ausgestaltung und der Morphologie des Katalysators ab. Für die Ausgestaltung des Katalysators werden alle Ausführungsformen bevorzugt, die sich in der Katalysator-Forschung ganz allgemein bereits bewährt haben, d.h. insbesondere "washcoat"- und/oder "honeycomb"-Technologien.

Die letztgenannten Technologien beruhen darauf, dass der überwiegende Anteil des Trägermaterials in wässriger Suspension auf Partikelgrößen von wenigen Mikrometern gemahlen und dann auf einen keramischen oder metallischen Formkörper aufgebracht wird. Grundsätzlich können weitere Komponenten in wasserlöslicher oder wasserunlöslicher Form vor oder nach der Beschichtung in den Washcoat eingebracht werden. Nach Aufbringen aller Bestandteile des Katalysators auf den Formkörper wird dieser in der Regel getrocknet und bei erhöhten Temperaturen kalziniert.

Besonders bevorzugt sind Anordnungen des Träger-Materials mit hoher BET-Oberfläche und hoher Retention der BET-Oberfläche nach thermischer Alterung.

Bezüglich der Porenstruktur sind insbesondere zu Kanälen durchgeformte Makroporen, die mit Meso- und/oder Mikroporen koexistieren, bevorzugt. Dabei beinhalten die Meso- und/oder die Mikroporen das Edelmetall, hier Platin und/oder Rhodium. Wie zuvor ausgeführt, ist es im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, dass

(aa) Edelmetall, Eisenoxid und ggf. Promotoren in unmittelbarer topographischer Nähe gemeinsam vorliegen, sowie dass

(bb) Edelmetall, Eisenoxid und ggf. Promotor als Einheit möglichst homogen auf der Oberfläche des porösen Trägermaterials verteilt sind.

Die Auswahl des Trägeroxids und der Promotoren bestimmt in entscheidender Weise, ob der erfindungsgemäße Katalysator als Dieseloxydationskatalysator oder als Drei-Wege-Katalysator verwendet werden kann.

- 5 Wird beispielsweise ein Komposit aus Platin, Zirkonoxid, Eisenoxid und Galliumoxid verwendet, so sind die im Fett-Mager-Betrieb ermittelten  $\text{NO}_x$ -Umsätze eher gering, die Aktivität für die CO- und HC-Umsetzung nach thermischer Alterung ist jedoch sehr hoch. Ein solcher Katalysator wird vorzugsweise als Dieseloxydationskatalysator verwendet werden.

10

Wird anstelle des Galliumoxids jedoch Lanthanoxid verwendet so verbessert sich die  $\text{NO}_x$ -Aktivität erheblich, so dass dieser Katalysator auch als Drei-Wege-Katalysator eingesetzt werden kann.

- 15 Für die zuvor genannten Beispiele wird besonders bevorzugt ein  $\text{ZrO}_2$  der Firma Norton (Norton Handelsname "XZ 16075") eingesetzt. Grundsätzlich kann  $\text{ZrO}_2$  durch dem Fachmann bekannte Fällungsprozesse hergestellt werden. Insbesondere führen Dampf-Kalzinierungen des so gefällten Materials zu im Sinne der Erfindung bevorzugten Zirkon-Oxiden. Alternativ kann auch Ce/Zr-Mischoxid als Trägeroxid für das Edelmetall und Eisenoxid eingesetzt werden. Das bevorzugte Massen-Verhältnis von  $\text{CeO}_2$  zu  $\text{ZrO}_2$  beträgt hierbei 1 : 1, weiterhin bevorzugt 1 : 5, weiter bevorzugt 1 : 10.

- 25 Natürlich kann auch eine Mischung aus  $\text{ZrO}_2$  und Ce/Zr-Mischoxid als Träger für das Edelmetall und Eisenoxid eingesetzt werden, wobei es keine Limitierungen bezüglich des Massenverhältnisses beider Trägeroxide relativ zueinander gibt.

Sehr überraschend ist der Befund, dass ein Komposit-Katalysator bestehend aus Rhodium/Eisenoxid und  $\gamma$ -Aluminiumoxid zu signifikanten  $\text{NO}_x$ -Umsätzen befähigt ist, während ein Katalysator bestehend aus Rhodium und  $\gamma$ -Aluminiumoxid praktisch keine  $\text{NO}_x$ -Aktivität im zyklischen Mager-Fettbetrieb aufweist.

5

Für einige Anwendungen wird es sich anbieten, einen Teil des Edelmetalls auf einem weiteren Trägeroxid, beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  abzuscheiden, da sich auf diese Weise die weiteren Funktionalitäten des Katalysators, wie dessen Fähigkeit, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe zu oxidieren, gezielt einstellen lassen. Ein solches Komposit bestehend aus Edelmetall und Trägeroxid wäre dann entweder als zusätzliche aktive Beschichtung auf den Honeycomb-Träger aufzubringen oder wäre dem Edelmetall/Eisenoxid/Trägeroxid ggf. mit weiteren zuvor genannten Promotoren vor dem Beschichtungsprozess beizumengen.

15

Zur homogenen Verteilung der katalytisch aktiven Substanzen, d.h. insbesondere zur homogenen Verteilung von Edelmetallen, Eisenoxid und Promotoren, kann im Prinzip jedes Verfahren eingesetzt werden, welches dem Fachmann zur Herstellung von Katalysatoren, insbesondere von Tränk- und Schalenkatalysatoren, bekannt ist. Dabei sind beispielsweise zu nennen und auch teilweise in den Ausführungsbeispielen beschrieben: Tränken der Trägermaterialien mit Metall-Salzlösungen, Adsorption von Metall-Salzen aus Gasen oder Flüssigkeiten auf den Trägermaterialien, Aufbringen durch Ausfällen aus Lösungen, Ausbilden von Schichten und/oder Doppelschichten, Einbringen von Kolloiden, Gelen, Nanopartikeln, Aufsprühen oder das Abscheiden aus Lösungen.

20  
25

Der erfindungsgemäße Katalysator liegt vorzugsweise als Pulver, Granulat, Extrudat, Formkörper oder als beschichteter Wabenkörper vor.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung des Katalysators zur Entfernung von Schadstoffen aus Abgasen von Mager-Motoren.

5 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Abgasreinigung von Mager-Motoren im Fett-Mager-Betrieb und Konstant-Mager-Betrieb, wobei jeweils mindestens ein wie vorstehend offenbarten Katalysator eingesetzt wird.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung/Entgiftung von CO und HC im Sinne der Dieseloxydationskatalyse besteht darin, dass der erfindungsgemäße Katalysator unter konstant mageren Abgasbedingungen betrieben wird.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung/Entgiftung der Abgase nach dem Prinzip eines zuvor definierten Drei-Wege-Katalysators besteht darin, dass der erfindungsgemäße Katalysator in einem Fett-Mager-Zyklus gefahren wird. Dabei werden die Zeitfenster des besagten Fett-Mager-Zyklus so gewählt, dass die Stickoxydemissionen während der Mager-Phase durch den Katalysator gemindert werden und der Katalysator durch eine kurzzeitige Anfettung regeneriert wird.

20

Das besagte Zeitfenster ist durch zwei Parameter gegeben, nämlich durch die Dauer der Mager-Phase und durch das Verhältnis von Mager-Phase zu Fett-Phase. Generell ist jede Wahl der Parameter zulässig, die zu einer ausreichenden integralen Stickoxyd-Konvertierung führt. Die Dauer der Mager-Phase richtet sich 25 weitgehend nach den Konzentrationen des Sauerstoffs und der Stickoxide im Abgas sowie nach Gesamt-Volumenstrom des Abgases und der Temperatur am Katalysator. Die Dauer der Fett-Phase wird durch die Faktoren Luftzahl  $\lambda$ , die Konzentrationen von  $H_2$ , CO im Abgas und den Gesamt-Volumenstrom bestimmt. Für



das zeitliche Verhältnis Mager-Phase zu Fett-Phase ist ein Wert größer als 5 : 1 bevorzugt, wobei ein Wert größer als 10 : 1 weiter bevorzugt und ein Wert größer als 15 : 1 besonders bevorzugt ist. Dabei ist für die Dauer der Mager-Phase jede beliebige Dauer denkbar, wobei für praktische Anwendungen im normalen Fahrbetrieb ein Zeitfenster von 5 bis 240 Sekunden, jeweils einschließlich, bevorzugt ist und ein Zeitfenster von 10 bis 80 Sekunden Dauer besonders bevorzugt ist.

In diesem Zusammenhang sollte noch bemerkt werden, dass das erfindungsgemäße Verfahren, wie jedes Verfahren zur geregelten Katalyse von Abgasen, nicht nur von Sensoren und Steuerodes geregelt wird oder geregelt werden kann, sondern auch durch die Fahrweise beeinflusst wird. So tritt beispielsweise „natürliches“ Anfetten auf, wenn der Motor hoch und/oder abrupt beschleunigt wird bzw. bei hohen Lasten betrieben wird. In solchen Betriebszuständen kann der Fahrbetrieb z. B. temporär auf nicht-mageren Betrieb mit  $\lambda = 1$  oder  $\lambda < 1$  umgeschaltet werden, oder es ist möglich, dass die Fett-Phase für einen kurzen Zeitraum länger dauert als es im normalen, geregelten Betrieb vorgesehen ist, oder dass die Fett-Phase betriebsbedingt vorgezogen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Steuerung des Fett-Mager-Zyklus ein  $\text{NO}_x$ -Sensor eingesetzt und eine Anfettungs-Phase jeweils genau dann induziert, wenn ein vorbestimmter  $\text{NO}_x$ -Grenzwert erreicht wird.

Anzumerken ist, daß der Einsatz von Eisenoxid die Dauerhaltbarkeit des Katalysators sowohl für die Oxidation von CO und HC zu  $\text{CO}_2$  und Wasser als auch für die Oxidation von NO zu  $\text{NO}_2$  unterstützt. Da die  $\text{NO}_2$ -Bildung am Aktiv-Metall einen wichtigen Teilschritt für die  $\text{NO}_x$ -Speicherung am sogenannten „ $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysator“ darstellt, kann der erfindungsgemäße Katalysator in Verbindung mit  $\text{NO}_x$ -speichernden Medien wie die Alkalimetall-Oxide, Erdalkalimetall-Oxide und die basischen Seltenerd-Oxide als hocheffizienter Speicherkatalysator

dienen. Der Zusatz von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und die basischen Seltenerd-Oxide kann die  $\text{NO}_x$ -Speicherkapazität des erfindungsgemäßen Katalysators deutlich erhöhen. Die Begriffe Alkalimetall-Oxide, Erdalkalimetall-Oxide und basische Seltenerd-Oxid schließen auch hier die entsprechenden Carbonate, Hydroxide und Sub-Oxide mit ein. Der Zusammenhang zwischen  $\text{NO}_2$ -Bildung an Aktiv-Metallen,  $\text{NO}_2$ -Bildung und  $\text{NO}_x$ -Speicherelementen ist dem Fachmann vertraut und ist beispielsweise in der Veröffentlichung von N. Miyoshi et al. „Development of new concept three-way catalyst for automotive leanburn engines“, SAE 950809 (1995) beschrieben.

10

Eine andere Anwendung von Katalysatoren, die die Oxidation von NO zu  $\text{NO}_2$  fördern, ergibt sich aus einer Kombination mit einem Rußpartikelfilter. So ist beispielsweise im sogenannten CRT-System (Continuously Regenerating Trap) ein Rußpartikelfilter einem Oxidationskatalysator nachgeschaltet. Der Oxidationskatalysator bildet in einem Temperaturfenster von ca. 200 – 450 °C  $\text{NO}_2$ , welches ein starkes Oxidationsmittel darstellt, und das den sich auf dem Rußfilter angesammelten Ruß zu oxidieren und somit abzubauen vermag. Eine hohe thermische Stabilität für den Oxidationskatalysator ist wünschenswert, da andernfalls die CRT-Aktivität mit zunehmender Alterung des Oxidationskatalysators abnimmt.

15

Die Funktionsweise des CRT-Systems ist in der Patentschrift EP 835 684 beschrieben.

20

Bezüglich des Einsatzes des erfindungsgemäßen Katalysators ist zu bemerken, dass der Einbau in motornaher Position oder der Einbau in Unterboden-Position bevorzugt ist. Der erfindungsgemäße Katalysator kann auch in Kombination mit mindestens einem weiteren Katalysator oder Filter ausgewählt aus der folgenden Gruppe betrieben werden: konventionelle Start- bzw. light-off Katalysatoren, HC-SCR-Katalysatoren,  $\text{NO}_x$ -Speicherkatalysatoren,  $\lambda$ -geregelter Drei-Wege-Katalysator, Ruß bzw. Partikel-Filter. Dabei kann z.B. der Ruß-Partikelfilter mit dem erfindungsgemäßen Katalysator beschichtet sein. Die Kombination des erfin-

25

30

5 dungsgemäßen Katalysators mit den oben genannten Katalysatoren ist ( $\alpha$ ) durch eine sequentielle Anordnung der verschiedenen Katalysatoren, ( $\beta$ ) durch die physikalische Mischung der verschiedenen Katalysatoren und Aufbringung auf einen gemeinsamen Formkörper oder ( $\gamma$ ) durch Aufbringung der verschiedenen Katalysatoren in Form von Schichten auf einen gemeinsamen Formkörper denkbar, sowie natürlich in jeder beliebigen Kombination hiervon.

10 Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, dass die Abgasreinigung das simultane Oxidieren von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid sowie das Reduzieren von Stickoxiden, sowie optional, im Fall von Dieselmotoren, auch das Entfernen von Ruß, umfasst.

15 Ferner sei noch erwähnt, dass der erfindungsgemäße Katalysator in praktisch allen denkbaren Mager-Motoren eingesetzt werden kann, wobei Otto-Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung, Hybrid-Motoren, Diesel-Motoren, Vielstoff-Motoren, Schichtlade-Motoren sowie Otto-Motoren mit ungedrosseltem Teillastbetrieb und höherer Verdichtung oder mit ungedrosseltem Teillastbetrieb oder höherer Verdichtung bei jeweils direkter Einspritzung bevorzugt sind.

20 Ein bevorzugter Operationsmodus ist auch dadurch definiert, dass der Fett-Mager-Betrieb mit einem  $\text{NO}_x$ -Sensor, der vorzugsweise hinter dem letzten Abgas-Katalysator angebracht ist, geregelt wird, wobei beim Überschreiten eines einstellbaren  $\text{NO}_x$ -Schwellenwertes eine Anfettung induziert wird.

25 Im Folgenden soll in Ausführungsbeispielen die Herstellung von beispielhaften erfindungsgemäßen Katalysatoren illustriert werden, sowie deren gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Eigenschaften dargestellt werden. Die Tatsache, dass dies an konkreten Beispielen unter der Angabe konkreter Zahlenwerte ge-

schiebt, soll in keinem Fall als Beschränkung der in der Beschreibung und den Ansprüchen gemachten allgemeinen Angaben verstanden werden.

In den Figuren zeigt/zeigen

5

**Figur 1** ein Röntgendiffraktogramm des Trägers gemäß Beispiel 1.

**Figur 2** ein Röntgendiffraktogramm des frischen Katalysators gemäß Beispiel 3.

10

**Figur 3** ein Röntgendiffraktogramm des gealterten Katalysators gemäß Beispiel 3.

15

**Figuren 4 und 5** den mittleren  $\text{NO}_x$ -Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur unter Testbedingungen II an den in den Figuren gelisteten frischen (Fig. 4) und gealterten (Fig. 5) Katalysator.

20

**Figuren 6 bis 8** den zeitlichen Ablauf der  $\text{NO}_x$ -Umsetzung bei 250 °C an den gealterten Katalysatoren gemäß VB05 (Fig. 6), B03 (Fig. 7) und B36 (Fig. 8).

25

**Figuren 9 und 10** die  $\text{NO}_2$ -Bildung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für die in diesen Figuren angegebenen frischen (Fig. 9) und gealterten (Fig. 10) Katalysatoren.

## Beispiele

### Beispiel 1 (B1)

- 5 Zum Herstellen eines Katalysators wurde 1 g Zirkonoxid (XZ16075) der Fa. Norton als Trägeroxid vorgelegt. 26  $\mu\text{l}$  wässrige 1 molare Platinnitrat-Lösung wurde mit 60  $\mu\text{l}$  3 molarer Eisennitrat-Lösung vermischt und mit 664  $\mu\text{l}$  Wasser verdünnt. Das Zirkonoxid wurde mit 750  $\mu\text{l}$  der resultierten Lösung, die der Wasseraufnahme des Zirkonoxides entsprach, imprägniert. Das so imprägnierte  $\text{ZrO}_2$  wurde dann 16 Stunden lang bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurde das Material 2 Stunden lang bei 500 °C in Luft kalziniert (als „frisch“ bezeichnet). Ein Teil des frischen Materials wurde zusätzlich 16 Stunden lang bei 700 °C in Luft kalziniert (als „gealtert“ bezeichnet).

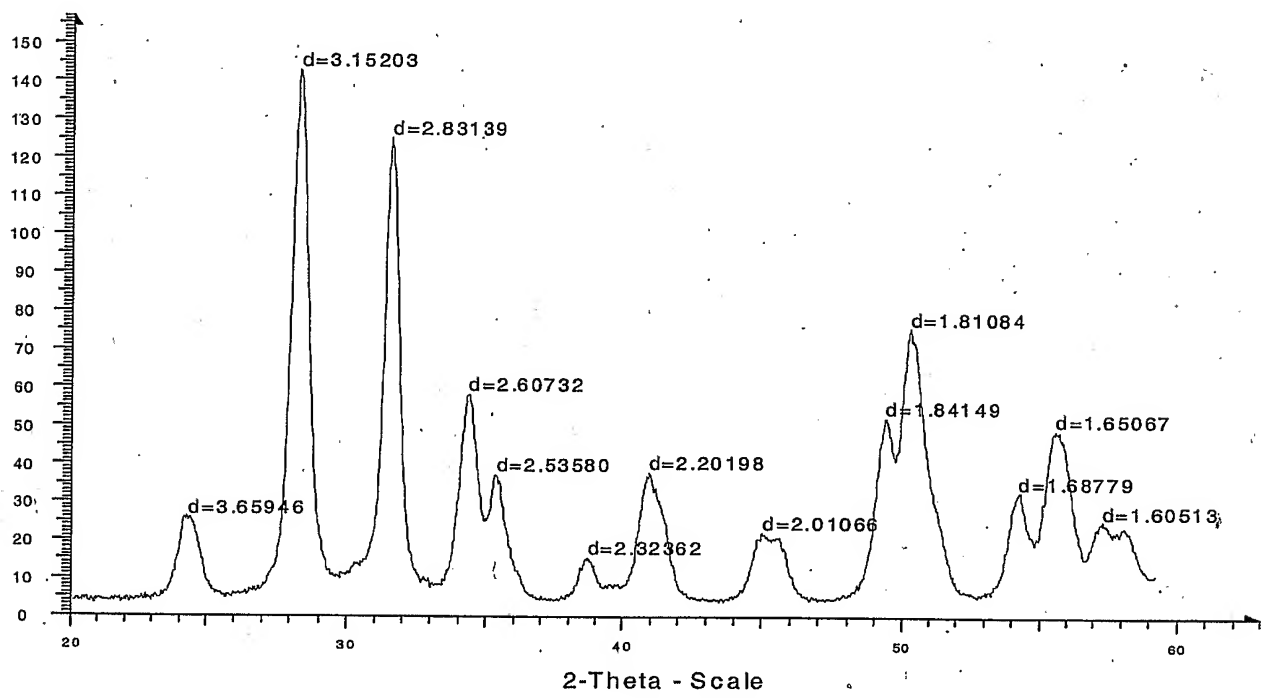
### 15 Beispiele 2 bis 42 (B2 – B42)

- Die Katalysatoren wurden analog zu Beispiel 1 hergestellt, wobei das Zirkonoxid mit wässriger Lösung aus Eisennitrat und weiteren Salzen, wie Platinnitrat, Rhodiumnitrat, Lanthannitrat, Galliumnitrat, Indiumnitrat, Samariumnitrat und Cernitrat, imprägniert wurde. In der Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der entsprechenden Katalysatoren auf Basis von Gewichtsprozenten wiedergegeben.

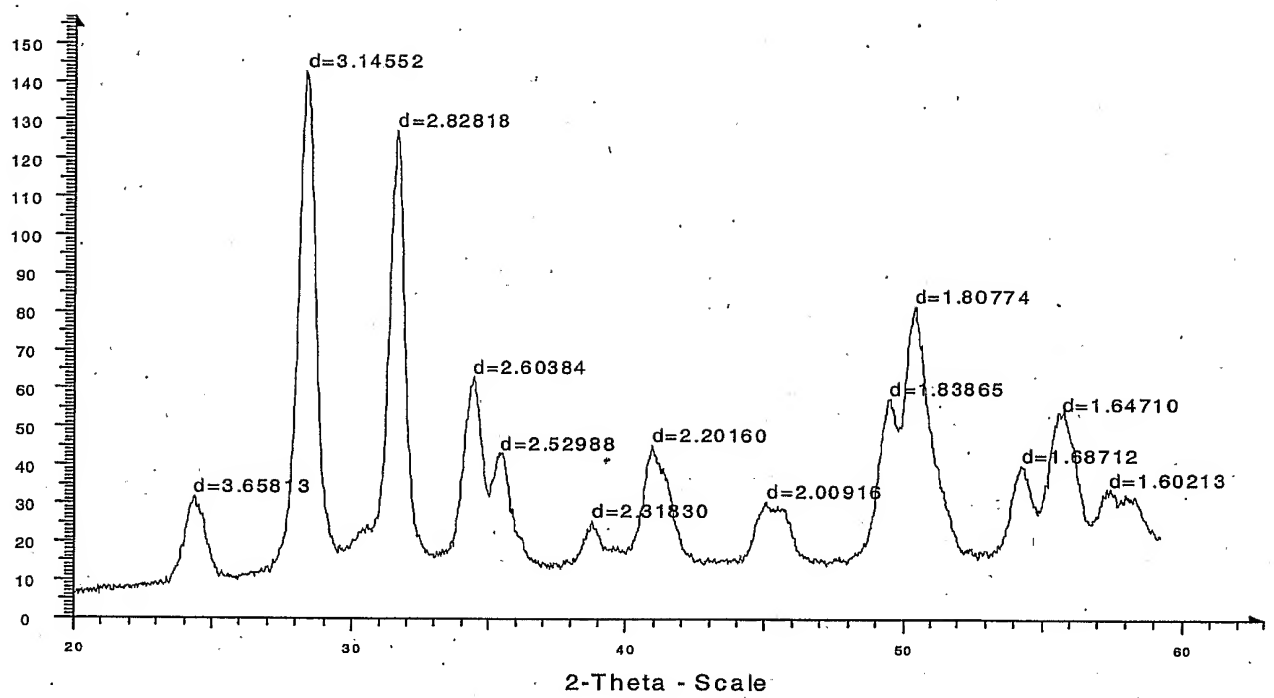
- Die BET-Oberfläche des Zirkonoxids beträgt im unbehandelten Zustand 46  $\text{m}^2/\text{g}$ . Der überwiegende Teil dieses Trägeroxids besteht aus der monoklinischen Form des Zirkonoxids. Die Phasenzusammensetzung des Trägers ist im Röntgendiffraktogramm (BRUKER AXS mit Flächendetektor GADDS) gemäß Abbildung 1 dargestellt.

- Die Phasenzusammensetzungen der Eisenoxid-stabilisierten Platin/Eisenoxid- $\text{ZrO}_2$ -Katalysatoren wiesen keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zum  $\text{ZrO}_2$ -Trägermaterial auf. Die Röntgendiffraktogramme eines frischen und geal-

terten Katalysators (Beispiel 3) sind in den Abbildungen 2 („frisch“) und 3 („gealtert“) dargestellt. Als Röntgendiffraktometer wurde ein Gerät der Firma Bruker, nämlich das BRUKER AXS mit Flächendetektor GADDS eingesetzt.

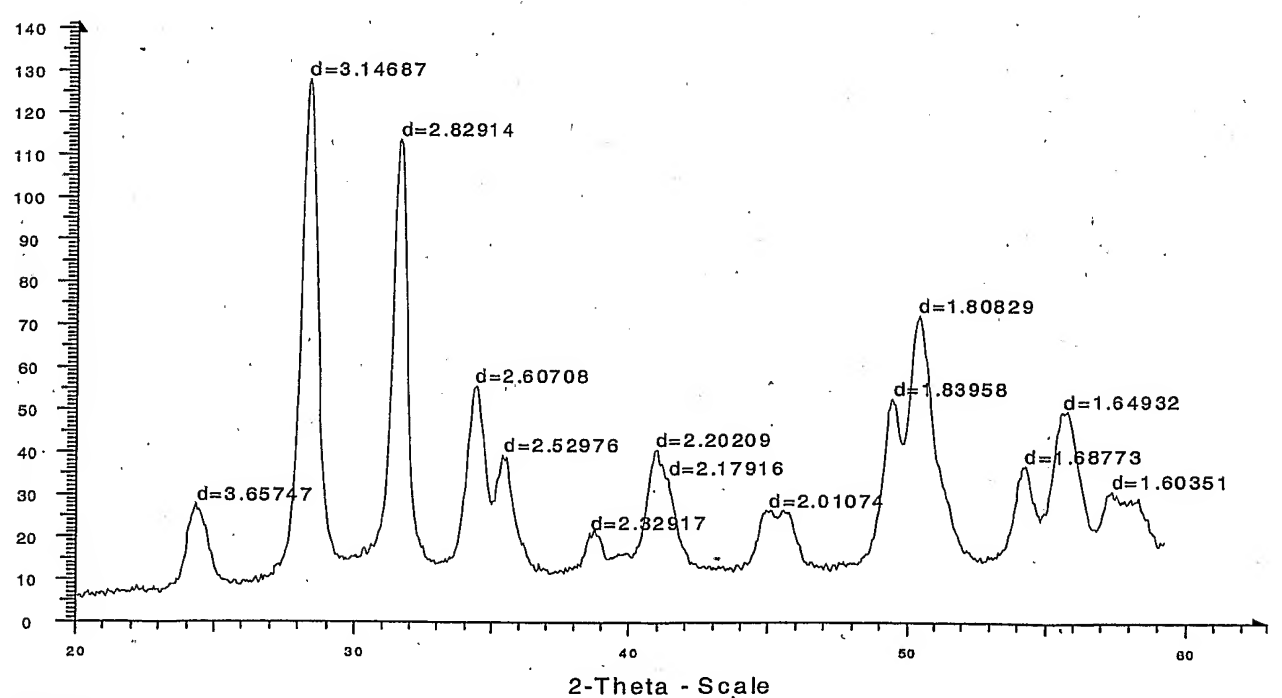


Figur 1



Figur 2

5



Figur 3

Ein Vergleich der Figur 1 mit den Figuren 2 und 3 macht deutlich, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren keine Eisenoxid-typischen Reflexe aufweisen.

**Tabelle 1:** Zusammensetzungen der Eisenoxid-stabilisierten Edelmetall/ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren (B01- B44)

Beispiel	Probenbezeichnung		Gehalt / Gew. %							
	frisch	gealtert	Fe	Pt	Rh	La	Ga	In	Sm	Ce
B01	D1763	D1764	1	1						
B02	D1765	D1766	3	1						
B03	D1767	D1768	5	1						
B04	D1769	D1770	10	1						
B05	D1771	D1772	5	0,9	0,1					
B06	D1773	D1774	5	0,8	0,2					
B07	D1775	D1776	5	0,5	0,5					
B08	D1777	D1778	1	1		5				
B09	D1779	D1780	3	1		5				
B10	D1781	D1782	5	1		5				
B11	D1783	D1784	10	1		5				
B12	D1785	D1786	5	0,9	0,1	5				
B13	D1787	D1788	5	0,8	0,2	5				
B14	D1789	D1790	5	0,5	0,5	5				
B15	D1791	D1792	1	1			5			
B16	D1793	D1794	3	1			5			
B17	D1795	D1796	5	1			5			
B18	D1797	D1798	10	1			5			
B19	D1799	D1800	5	0,9	0,1		5			
B20	D1801	D1802	5	0,8	0,2		5			
B21	D1803	D1804	5	0,5	0,5		5			
B22	D1805	D1806	1	1				5		



B23	D1807	D1808	3	1				5		
B24	D1809	D1810	5	1				5		
B25	D1811	D1812	10	1				5		
B26	D1813	D1814	5	0,9	0,1			5		
B27	D1815	D1816	5	0,8	0,2			5		
B28	D1817	D1818	5	0,5	0,5			5		
B29	D1819	D1820	1	1					5	
B30	D1821	D1822	3	1					5	
B31	D1823	D1824	5	1					5	
B32	D1825	D1826	10	1					5	
B33	D1827	D1828	5	0,9	0,1				5	
B34	D1829	D1830	5	0,8	0,2				5	
B35	D1831	D1832	5	0,5	0,5				5	
B36	D1833	D1834	1	1						5
B37	D1835	D1836	3	1						5
B38	D1837	D1838	5	1						5
B39	D1839	D1840	10	1						5
B40	D1841	D1842	5	0,9	0,1					5
B41	D1843	D1844	5	0,8	0,2					5
B42	D1845	D1846	5	0,5	0,5					5
B43	D1026	D1027	1		0,5					
B44	D1030	D1031	2		0,5					

#### Beispiel 45

- 5 Zum Herstellen eines Katalysators wurde 1 g Aluminiumoxid der Fa. Brace als Trägeroxid vorgelegt. 49  $\mu\text{l}$  wässrige 1 molare Rhodiumnitrat-Lösung wurde mit 72  $\mu\text{l}$  2,5 molarer Eisennitrat-Lösung vermischt und mit 1029  $\mu\text{l}$  Wasser verdünnt. Das Aluminiumoxid wurde mit 1150  $\mu\text{l}$  der resultierten Lösung, die der Wasseraufnahme des Aluminiumoxides entsprach, imprägniert. Das so imprägnierte

$\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde dann 16 Stunden lang bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurde das Material 2 Stunden lang bei 500 °C in Luft kalziniert (als „frisch“ bezeichnet). Ein Teil des frischen Materials wurde zusätzlich 16 Stunden lang bei 700 °C in Luft kalziniert (als „gealtert“ bezeichnet).

5

**Beispiele 46 bis 48 (B46 – B48)**

Die Katalysatoren wurden analog zu Beispiel 45 hergestellt, wobei das Aluminiumoxid mit den unterschiedlichen Eisen Mengen beladen ist. In der Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen der entsprechenden Katalysatoren auf Basis von Gewichtsprozenten wiedergegeben.

10

**Beispiele 49 bis 50 (B49 – B50)**

Zum Herstellen eines Katalysators wurde 1 g H-ZSM-5 Zeolith als Trägermaterial in eine 1 molare Ammoniumsulfatlösung gegeben und eine Stunde lang bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde der Zeolithträger mit einer Zentrifuge abzentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Das Rühren in Ammoniumsulfatlösung wurde noch zwei Mal wiederholt. Danach wurde der Zeolithträger mit vollentsalztem Wasser gewaschen und getrocknet. Das resultierende Trägermaterial wurde mit Eisen(II)oxalat vermischt und in einem Muffelofen 16 Stunden lang unter Formiergas (5 %  $\text{H}_2$  in  $\text{N}_2$ ) bei 600 °C kalziniert. Anschließend wurde der eisenhaltige Träger mit Rhodiumnitrat imprägniert, getrocknet und 2 Stunden lang bei 500 °C in Luft kalziniert.

15

20

25

**Bespiele 51 (B51)**

Zum Herstellen eines Katalysators wurde 1 g Beta-Zeolith als Träger vorgelegt. 49  $\mu\text{l}$  wässrige 1 molare Rhodiumnitrat-Lösung wurde mit 72  $\mu\text{l}$  2,5 molarer Eisennitrat-Lösung vermischt und mit 1779  $\mu\text{l}$  Wasser verdünnt. Das Aluminium-

30

moxid wurde mit 1900 µl der resultierten Lösung imprägniert. Der so imprägnierte Beta-Zeolith wurde dann 16 Stunden lang bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurde das Material 2 Stunden bei 500 °C in Luft kalziniert

5 **Beispiel 52 (B52)**

Die Katalysatoren wurden analog zu Beispiel 51 hergestellt, wobei die Rhodium-Beladung variiert wurde. In der Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen der entsprechenden Katalysatoren auf Basis von Gewichtsprozenten wiedergegeben.

10

**Tabelle 2:** Zusammensetzung der Eisenoxid-stabilisierten Edelmetall/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Edelmetall/Zeolith-Katalysatoren (B45- B52)

Bei- spiel	Probenbezeichnung		Träger	Gehalt/Gew.- %	
	frisch	gealtert		Fe	Rh
B45	D1074	D1075	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0.5
B46	D1078	D1079	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0.5
B47	D1082	D1083	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	0.5
B48	D1086	D1087	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.5
B49	D1693	D1694	ZSM-5	0.8	1
B50	D1697	D1698	ZSM-5	0.2	1
B51	P0100_066_REF005	P0100_066_REF006	Beta-Zeolith	0.5	0.25
B52	P0100_066_REF007	P0100_066_REF008	Beta-Zeolith	0.5	0.5

15

**Vergleichsbeispiele 1 bis 4 (VB01-VB04)**

Es wurden Katalysatoren mit Pt und Fe alleine durch die Imprägnierung mit den entsprechenden Nitrat-Lösungen hergestellt.

20

**Tabelle 3:** Zusammensetzung der Pt- und Fe-haltigen ZrO<sub>2</sub>-Katalysatoren (VB01-VB04)

Beispiel	Probenbezeichnung		Gehalt / Gew.-%	
	frisch	gealtert	Fe	Pt
VB01	P0100_052_IMP001	P0100_052_IMP002		0.5
VB02	P0100_052_IMP004	P0100_052_IMP005		1
VB03	D1132	D1133	3	
VB04	D1144	D1145	10	

**Vergleichsbeispiel 5 (VB05)**

Vergleichsbeispiel 5 beinhaltet einen kommerziellen NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator auf Pt/Ba/Ce-Basis (Referenzkatalysator).

**Katalysatortestung**

Aktivitätsmessungen wurden in Festbett-Laborreaktoren aus Edelstahl unter simuliertem Abgas durchgeführt. Die Katalysatoren wurden im zyklischen Fett-/Mager-Betrieb sowie in einem kontinuierlichen Betrieb mit Sauerstoffüberschuss im Temperaturbereich zwischen 150 und 450 °C getestet.

**Fett-/Mager Testbedingungen I**

Fett-Mager Einstellungen: 2 s Fett/80 s Mager

**Gasgemischzusammensetzung**

Mager: 1000 vppm CO, 100 vppm Propen, 300 vppm NO, 6 % O<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, Rest – N<sub>2</sub>.

Fett: 0,03 % O<sub>2</sub>, ~6 % CO, ~2 % H<sub>2</sub>

Gasdurchsatz: 45 L/h

Für die Testung eingesetzte Katalysatormasse: 0,25 g

Fett-/Mager Testbedingungen II

Fett-Mager Einstellungen: 5 s Fett/60 s Mager

Gasgemischzusammensetzung

Mager: 500 vppm CO, 100 vppm Propen, 200 vppm NO, 14 % O<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O, Rest – N<sub>2</sub>.

Fett: 0,03 % O<sub>2</sub>, ~6 % CO, ~2 % H<sub>2</sub>

Gasdurchsatz: 32 L/h

Für die Testung eingesetzte Katalysatormasse: 0,25 g

Konstant-Mager Testbedingungen

Gasgemischzusammensetzung: 1000 vppm CO, 100 vppm Propen, 300 vppm NO, 6 % O<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, Rest – N<sub>2</sub>.

Gasdurchsatz: 45 L/h

Für die Testung eingesetzte Katalysatormasse: 0,25 g

Für die Bewertung der Katalysatoren wurden die mittleren NO<sub>x</sub>-Umsätze innerhalb dreier Fett-Mager-Zyklen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ermittelt. Weiterhin wurden die T<sub>50</sub>-Werte (Temperatur, bei der 50 % Umsatz erreicht wird) für die CO-und Propen-Oxidation sowie die NO<sub>2</sub>-Bildung für die NO-

Oxidation im konstant Mager-Test für die Bewertung der Oxidationsaktivität verwendet. Ein Vergleich der Katalysatoren miteinander sowie mit dem Referenzkatalysator erfolgte auf Basis der gleichen Edelmetallmenge.

- 5 Die Ergebnisse der katalytischen Tests zur NO<sub>x</sub>-Umsetzung unter Testbedingungen I sind in den Tabellen 4 (frische Proben) und 5 (gealterte Proben) zusammengefasst. Der mittlere NO<sub>x</sub>-Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur unter Testbedingungen II an den ausgewählten Katalysatoren ist in Figuren 4 und 5 illustriert. Der zeitliche Ablauf der NO<sub>x</sub>-Umsetzung bei 250 °C an 3 gealterten Proben (VB05, B03 und B36) ist in Figuren 6 bis 8 dargestellt.

Die T<sub>50</sub>-Werte im Konstant-Mager-Betrieb an den frischen und gealterten Katalysatoren sind in Tabelle 6 angegeben. Die NO<sub>2</sub>-Bildung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für die frischen und gealterten Proben ist in Figur 9 und 10 dargestellt.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die neuen Katalysatoren nach thermischer Alterung insbesondere in dem für Dieselanwendungen wichtigen Temperaturbereich von 200 – 300 °C deutlich höhere NO<sub>x</sub>-Konvertierungen ermöglichen als der Referenzkatalysator.

**Tabelle 4:** Ergebnisse der katalytischen Tests zur NO<sub>x</sub>-Umsetzung im Fett-Mager-Betrieb an den frischen Katalysatoren (Testbedingungen I)

Beispiel	Mittlerer NO <sub>x</sub> -Umsatz in 3 Fett-/Mager Zyklen / %			
	200 °C	250 °C	300 °C	400 °C
B01	17	58	67	37
B02	35	52	58	32
B03	37	52	57	26
B04	32	46	46	19

B05	36	51	56	28
B06	33	47	51	31
B07	28	42	48	33
B08	13	65	80	66
B09	6	51	61	55
B10	20	50	60	50
B11	23	45	56	41
B12	18	46	54	46
B13	34	47	52	46
B14	0	39	48	45
B15	35	53	47	18
B16	0	45	42	14
B17	28	40	39	14
B18	0	37	35	13
B19	31	40	37	16
B20	0	40	35	14
B21	27	34	33	17
B22	0	39	38	26
B23	40	38	39	21
B24	41	41	37	18
B25	0	28	33	15
B26	27	36	37	19
B27	30	38	36	19
B28	25	35	34	20
B29	16	60	66	54
B30	0	46	56	45
B31	16	45	51	36
B32	0	39	46	33
B33	31	46	51	38
B34	36	45	50	39
B35	4	35	39	39

B36	35	57	63	32
B37	22	47	54	25
B38	22	38	46	17
B39	6	28	37	15
B40	24	39	42	20
B41	10	37	44	16
B42	9	30	37	16
B43	6	32	53	65
B44	17	29	47	55
B45	7	22	37	66
B46	6	22	37	57
B47	7	22	35	50
B48	6	22	32	43
B49	14	21	18	11
B50	17	20	15	12
B51	12	26	18	0
B52	15	30	16	18
VB01	0,4	17	19	52
VB02	27	31	27	8
VB03	0	0	1	4
VB04	0	0	1	3
VB05	41	71	86	90

**Tabelle 5:** Ergebnisse der katalytischen Tests zur NO<sub>x</sub>-Umsetzung im Fett-Mager-Betrieb an den gealterten Katalysatoren (Testbedingungen I)

Beispiel	Mittlerer NO <sub>x</sub> - Umsatz in 3 Fett-/Mager Zyklen/ %			
	200 °C	250 °C	300 °C	400 °C
B01	4	35	51	32
B02	12	42	49	24



B03	22	43	45	21
B04	21	39	41	19
B05	26	38	40	20
B06	24	33	37	22
B07	23	30	38	23
B08	7	48	73	62
B09	0	5	43	50
B10	2	23	43	40
B11	0	9	28	33
B12	1	17	34	38
B13	4	17	33	38
B14	0	15	35	35
B15	2	18	25	8
B16	3	19	22	5
B17	3	18	21	5
B18	2	16	19	4
B19	6	17	22	7
B20	6	16	19	5
B21	1	8	13	7
B22	1	9	13	19
B23	14	12	17	13
B24	15	18	21	13
B25	1	10	19	17
B26	0	31	32	17
B27	0	31	31	18
B28	0	24	30	21
B29	3	30	59	54
B30	8	31	47	45
B31	19	31	46	39
B32	15	31	44	34
B33	0	31	43	34

B34	1	33	44	33
B35	0	3	24	28
B36	31	46	56	39
B37	24	44	50	31
B38	26	41	48	27
B39	14	30	39	22
B40	2	26	38	20
B41	1	21	33	17
B42	1	19	31	18
B43	1	18	39	51
B44	1	19	43	43
VB01	2	16	22	18
VB02	0.6	16	23	24
VB03	0	0	0.7	3
VB04	0	0	0.1	1
VB05	19	43	58	78

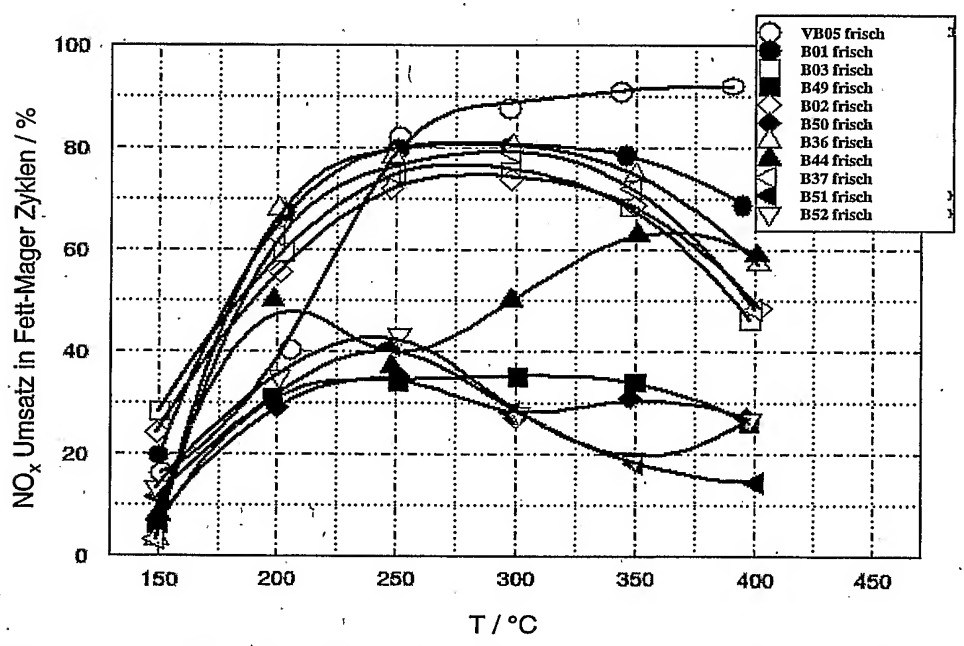
**Tabelle 6:** Ergebnisse der katalytischen Tests zur CO-und HC-Oxidation

5

Beispiel	T <sub>50</sub> Werte-CO [°C]		T <sub>50</sub> Werte-HC [°C]	
	frisch	gealtert	frisch	gealtert
B01	193	217	232	228
B02	165	166	174	217
B03	155	165	194	216
B04	165	165	204	216
B05	165	165	215	215
B06	165	165	206	214
B07	165	165	206	215
B08	165	225	215	225
B09	219	220	219	191

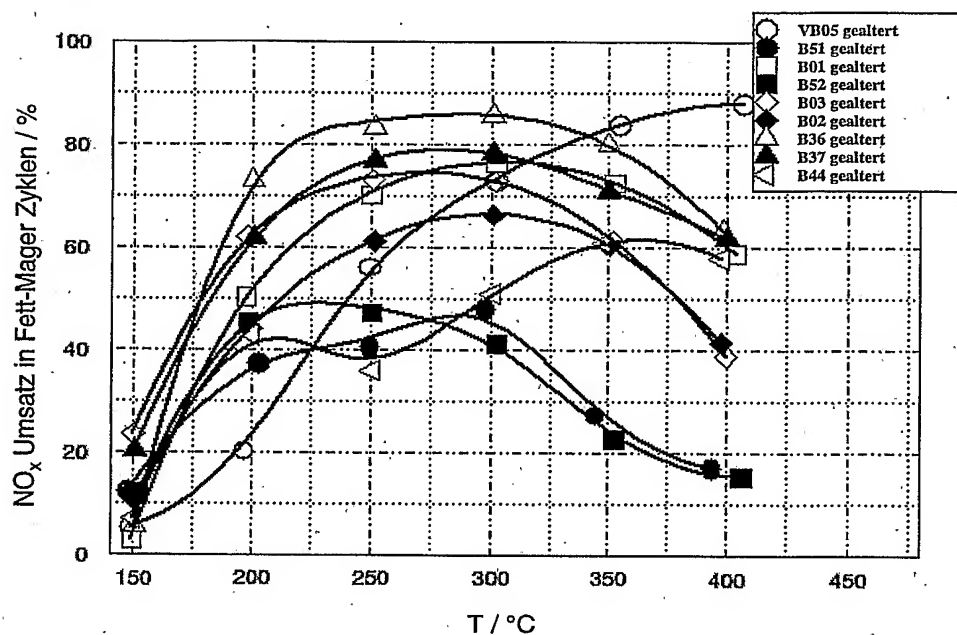
B10	168	167	213	187
B11	211	182	210	182
B12	198	187	213	177
B13	203	163	202	173
B14	230	207	214	166
B15	177	163	202	163
B16	187	166	214	166
B17	197	163	211	163
B18	220	165	213	175
B19	205	164	211	164
B20	<200	165	205	165
B21	<200	194	211	164
B26	<200	<200	201	215
B27	<200	<200	210	214
B33	<200	214	210	222
B34	<200	221	180	221
B36	164	159	177	175
B37	176	156	182	188
B40	174	196	204	216

B41	184	226	214	226
B42	204	225	214	225
VB01	216	217	216	217
VB02	182	226	208	226
VB03	284	279	323	328
VB04	290	279	345	421
VB07	165	< 200	165	< 200



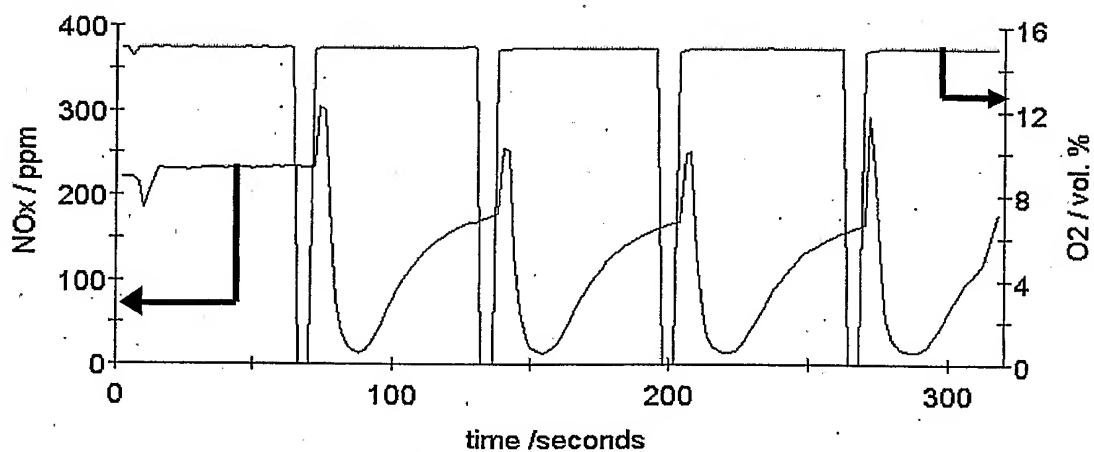
5

**Figur 4:** NO<sub>x</sub>-Umsatz vs. Reaktionstemperatur unter Testbedingungen II und den frischen Proben

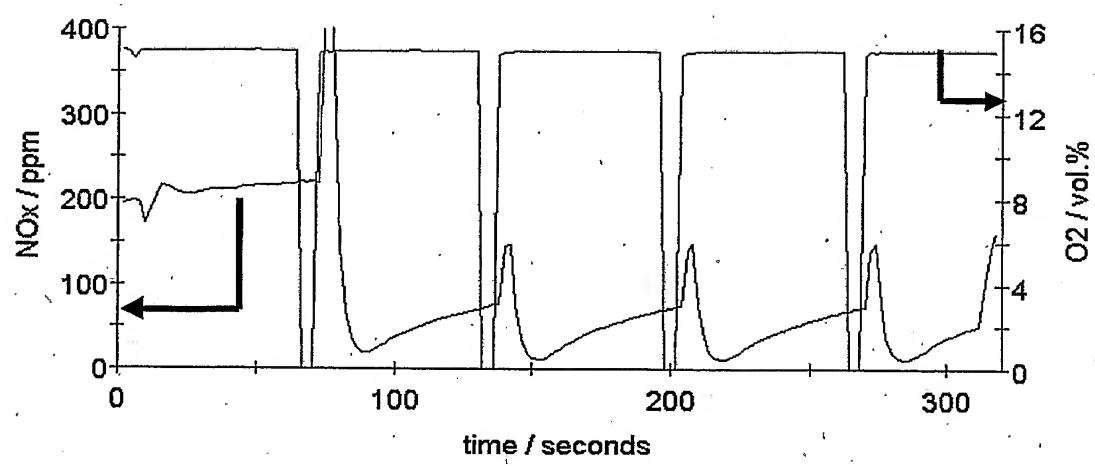


**Figur 5:**  $\text{NO}_x$ -Umsatz vs. Reaktionstemperatur unter Testbedingungen II und den gealterten Proben

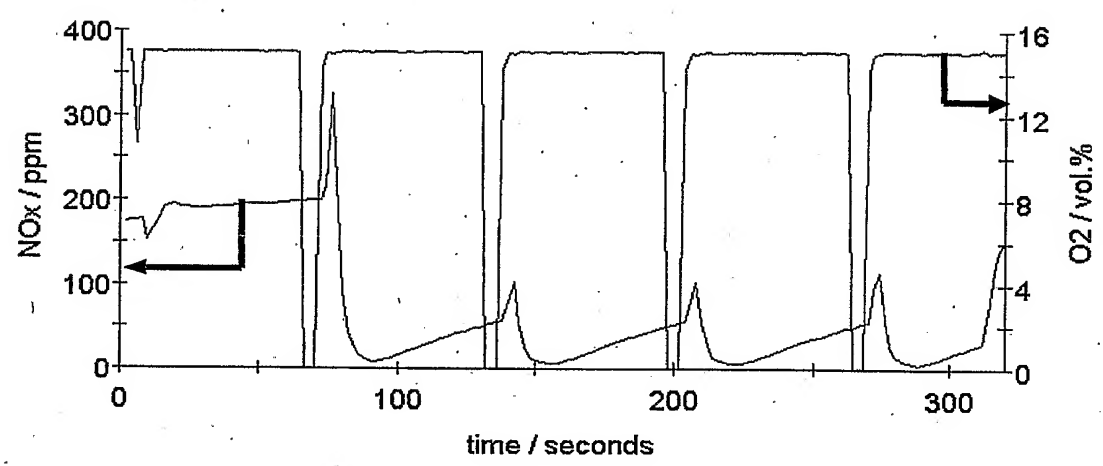
5



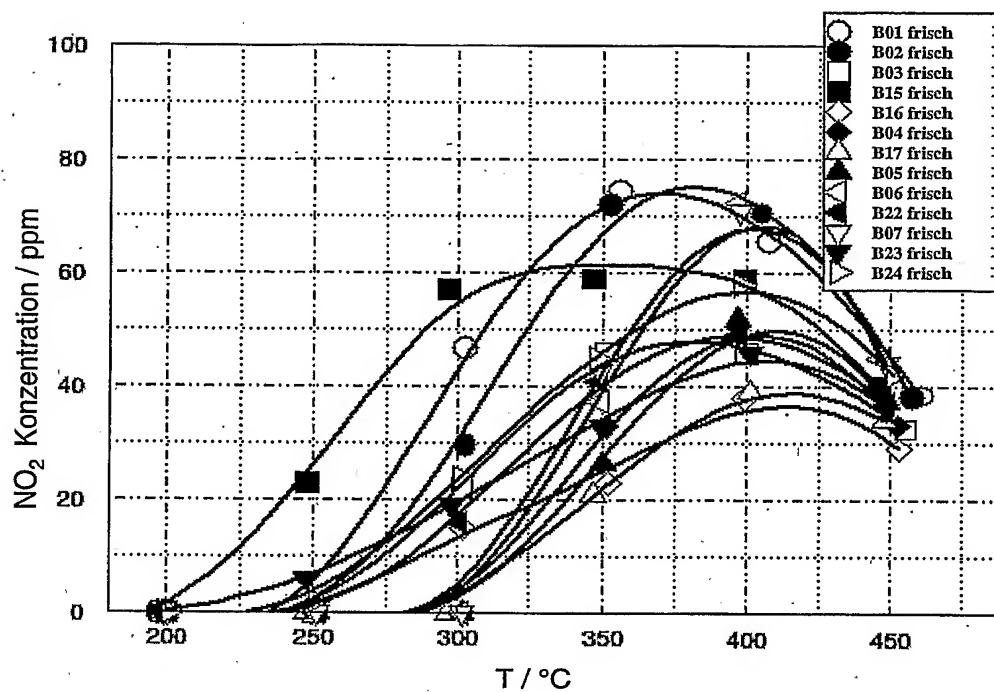
**Figur 6:**  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , VB05 gealtert, Testbedingungen II



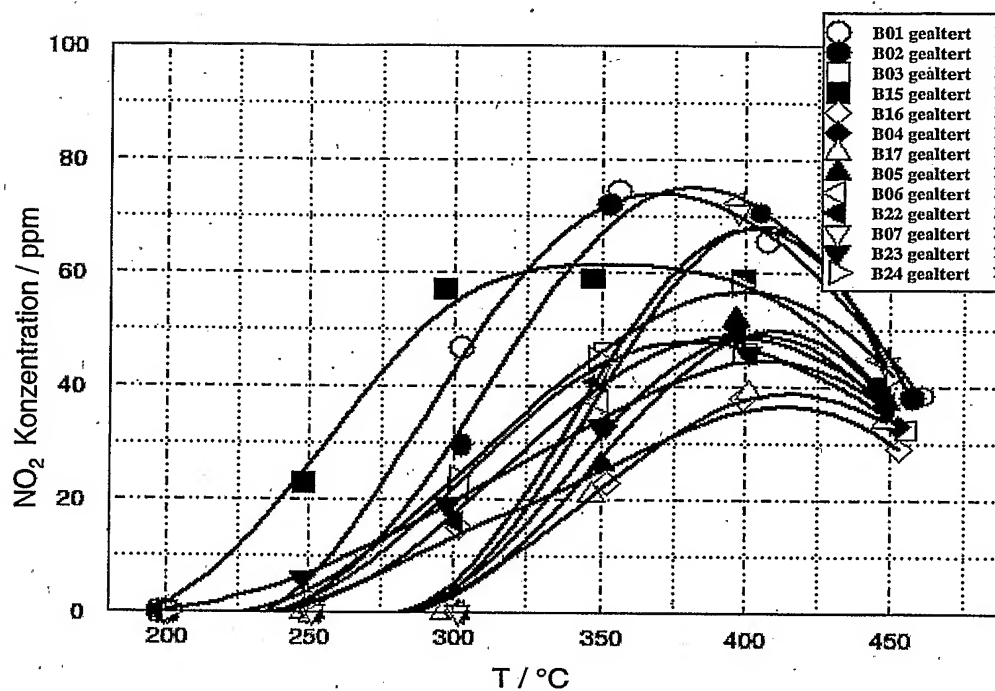
Figur 7: B03 gealtert, T = 250 °C, Testbedingungen II



5 Figur 8: B36 gealtert, T = 250 °C, Testbedingungen II



Figur 9: NO<sub>2</sub>-Bildung in der NO-Oxidation an den frischen Katalysatoren im Konstant-Mager-Test.



Figur 10: NO<sub>2</sub>-Bildung in der NO-Oxidation an den gealterten Katalysatoren im Konstant-Mager-Test.

5

10

15



### Patentansprüche

1. Katalysator zur Abgasreinigung in Mager-Motoren, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mindestens die folgenden Komponenten umfasst:
  - (i) Eisenoxid,
  - (ii) als Aktiv-Metall Platin oder Rhodium oder ein Gemisch aus Platin und Rhodium,
  - (iii) ein Trägeroxid,wobei das Trägeroxid Zirkonoxid, Cer-/Zirkonmischoxid oder Mischungen dieser Verbindungen enthält, wenn als Aktiv-Metall Platin allein eingesetzt wird, oder  
Zirkonoxid, Cer-/Zirkonmischoxid, Aluminiumoxid, Alumosilikat, Siliziumoxid, Zeolith oder Mischungen dieser Verbindungen enthält, wenn als Aktiv-Metall Rhodium oder eine Mischung aus Platin und Rhodium eingesetzt wird.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Promotor ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Seltenerd-Oxid, Galliumoxid oder Indiumoxid oder Mischungen dieser Verbindungen umfasst.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Eisenoxid, das Aktiv-Metall und, sofern vorhanden, der Promotor gemeinsam auf dem Trägeroxid vorliegen.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sein Röntgendiffraktogramm keine für das Eisenoxid charakteristischen Reflexe aufweist.

5. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das auf die Metallelemente bezogene Massenverhältnis der Summe von eingesetztem Eisenoxid relativ zum insgesamt eingesetzten Aktiv-Metall in einem Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1 liegt.
- 5
6. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Summe von eingesetztem Aktiv-Metall relativ zum insgesamt eingesetzten Trägeroxid 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% beträgt.
- 10
7. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Seltenerd-Oxid ausgewählt wird aus der folgenden Gruppe umfassend La-, Ce-, Pr-, Nd-, Sm-, Eu-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, Lu-Oxid, sowie Gemische oder Mischoxide von mindestens zwei der vorstehend genannten Oxide.
- 15
8. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das auf die Metallelemente bezogene Massenverhältnis der Summe von eingesetztem Promotor relativ zum insgesamt eingesetzten Aktiv-Metall in einem Bereich von 1 : 1 bis 20 : 1 liegt.
- 20
9. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er als Pulver, Granulat, Extrudat, Formkörper oder als beschichteter Wabenkörper vorliegt.
- 25
10. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er eine NO<sub>x</sub>-Speicherkomponente umfasst.

11. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die NO<sub>x</sub>-Speicherkomponente ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Oxiden oder Carbonaten des Ba, Sr, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, auf einem porösen Trägeroxid.

5

12. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es das Inkontaktbringen des Eisenoxids (i) oder einer Eisenverbindung, aus der durch Temperaturbehandlung besagtes Eisenoxid entsteht, mit dem Aktiv-Metall (ii) und dem Trägeroxid (iii) umfasst.

10

13. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder eines Katalysators hergestellt nach Anspruch 12 zur Entfernung von Schadstoffen aus Abgasen von Mager-Motoren.

15

14. Verfahren zur Abgasreinigung von Mager-Motoren im Fett-Mager-Betrieb und/oder Konstant-Mager-Betrieb, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder ein Katalysator hergestellt nach Anspruch 12 eingesetzt wird.

20

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Fett-Mager-Betrieb in alternierenden Fett- und Mager-Zyklen erfolgt, wobei das Verhältnis der Zeitdauer von Mager-Zyklen zu Fett-Zyklen im normalen Fahrbetrieb mindestens 10 : 1 beträgt und die absolute Zeitdauer eines Mager-Zyklus im normalen Fahrbetrieb von 10 Sekunden bis 180 Sekunden beträgt.

25

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgasreinigung das Oxidieren von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid

sowie das Reduzieren von Stickoxiden, sowie optional im Fall von Diesel-Motoren auch das Entfernen von Ruß umfasst.

- 5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Mager-Motor ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Otto-Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung, Hybrid-Motoren, Diesel-Motoren, Vielstoff-Motoren, Schichtlade-Motoren sowie Otto-Motoren mit ungedrosseltem Teillastbetrieb und höherer Verdichtung oder mit ungedrosseltem Teillastbetrieb oder höherer Verdichtung bei jeweils direkter Einspritzung.
- 10 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in motornaher Position oder in Unterboden-Position eingebaut wird.
- 15 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass zur Steuerung des Fett-Mager-Zyklus ein  $\text{NO}_x$ -Sensor eingesetzt wird und eine Anfettungs-Phase jeweils genau dann induziert wird, wenn ein vorbestimmter  $\text{NO}_x$ -Grenzwert überschritten wird.
- 20 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in beliebiger Kombination mit mindestens einem der Katalysatoren oder Filter ausgewählt aus der folgenden Gruppe eingesetzt wird: Start-Katalysator, HC-SCR Katalysator,  $\text{NO}_x$ -Speicher-Katalysator,  $\lambda$ -geregelter Drei-Wege-Katalysator, Partikelfilter, Rußfilter.